

УДК 546.3:553.982

Якуцени С.П.Региональная Общественная организация «Геологический фондовый центр» (ООО ГФЦ), Москва-Санкт-Петербург, Россия, GFC@mail.ru

ГЛУБИННАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ В ОБОГАЩЕННОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ-ПРИМЕСЯМИ

Показано различие в составах содержания тяжелых элементов-примесей в углеводородах в зависимости от глубины залегания их залежей. Углеводороды в залежах малых и умеренных глубин (до 3-х км) часто обогащены примесями тяжелых металлов - V, Co, Ni и др., связанными со смоло-асфальтовыми фракциями.

На больших глубинах (> 4,5 км), особенно в зонах молодых прогибов с активизированной мантией, они нередко содержат такие наиболее летучие и токсичные элементы как Cd, Hg, As, Tl, Se, Mo и др., являющиеся продуктами эманации мантии. Поэтому надо критически относиться к представлениям об экологической безопасности глубинных залежей углеводородов и изучать их.

Ключевые слова: *глубинная зональность, элементы-примеси в углеводородах, эманации мантии.*

Наличие тяжелых элементов-примесей (ТЭП) в углеводородном (УВ) сырье представляет интерес, поскольку характеризует не только условия их образования и последующего онтогенеза, но и оказывает влияние на качество сырья. В частности, почти все они в разной степени токсичны и при утилизации, особенно нефтей с высоким содержанием таких элементов, оказывают негативное влияние на окружающую среду и прежде всего на человека.

Общеизвестно низкое содержание ТЭП в нефти на больших глубинах при условии, что они не испытывали в палеоистории продуктивных толщ процессов инверсий. Обычно легкие и средние по плотности нефти, залегающие преимущественно на глубинах свыше 2,5-4,5 км с низким содержанием как смол и асфальтенов, так и сопутствующих им металлокомплексов, в тех же нефтегазоносных бассейнах (НГБ) нередко приобретают в верхах разреза повышенные и даже высокие их содержания.

Эта закономерность была одной из первых, наиболее изученных исследователями и убедительно обоснованная определениями фракционного состава нефти на множестве примеров, как в природных процессах, так и техногенных при перегонке нефтей. Основным в этих различиях принято считать объемное преобладание в «обычной» нефти легких и средних фракций, не содержащих тяжелые металлы. В связи с очевидностью и обоснованностью причин

этих изменений, мы не будем их детализировать, приведем лишь два примера из множества других, касающихся концентрирования в нефти ванадия при фракционном разгоне.

Ванадий в нефти находится во множестве различных соединений и не всегда их можно уверенно идентифицировать, особенно это касается ванадия непорфириновой природы, концентрирующегося преимущественно в асфальтенах.

Исследования природы соединений ванадия в нефтях Казахстана, выполненные Р.Н. Насыровым и М.К. Джексеновым, показали, что порфириновые комплексы связывают 9-59% всего V^{4+} , а остальная часть ванадия присутствует в нефтях в виде ванадила – так же не менее прочных комплексов с гетероароматическими структурами смол и асфальтенов [Насиров, Джексенов, 1991].

И те, и другие комплексы прочно удерживают ванадий, поэтому конечная обогащенность им тяжелых фракций почти полностью определяется его содержанием в исходных нефтях, до процесса их гипергенного или техногенного преобразования. В табл. 1 мы приведем лишь два примера разгонки проб нефти по Прикаспию, подчеркнув множество их аналогов и по другим НГБ.

Таблица 1

**Распределение ванадия по фракциям нефтей в ходе их прямой перегонки
в месторождениях Прикаспия – Грядовое и Каражанбас [Насиров, Джексенов, 1991]**

Грядовое J, гл.332-339 м, плотность 0,899 г/см ³			Каражанбас J ₂ , гл.317 м, плотность 0,936 г/см ³		
фракция, t ⁰ C	выход фракции, %	V, г/т	фракция, t ⁰ C	выход фракции, %	V, г/т
сырая нефть		38	сырая нефть		222
300-325	8,25	нет	НК-200	4,92	нет
325-350	7,38	нет	200-250	5,83	нет
350-400	9,47	нет	250-300	8,45	нет
400-425	5,50	4	300-350	9,60	нет
остаток	49,87	68	350-400	10,70	1
			400-450	16,96	6
			остаток	43,54	454

Оба примера связаны с тяжелой нефтью зоны гипергенеза с различными исходными содержаниями ванадия и, соответственно, результатами его итогового концентрирования.

Месторождение Каражанбас расположено на Бузачинском своде Мангышлакской нефтегазоносной области, Грядовое - в междуречье р.р. Волга и Урал. Обе залежи приурочены к юрским отложениям, находятся примерно на одной и той же глубине – 0,3 км, но в районах с

разной историей геологического развития и разным составом нефтей. Грядовое – с незначительным содержанием ванадия (V-38 г/т), Каражанбас – с высоким (V-222 г/т). Обе залежи содержат тяжелые нефти, что соответствует их положению в гипергенной зоне. После перегонки нефти обеих залежей содержание ванадия в остатке практически удвоилось, удвоился и объем самого остатка – около 45%. Одинаково характерно почти полное отсутствие ванадия в низко- и среднекипящих фракциях – до 400⁰С. Собственно те же соотношения мы наблюдаем и в ходе природных процессов изменений состава нефти, их плотности и содержания ванадия, никеля и ряда других элементов по мере приближения залежей к поверхности. Основное их отличие – процессы концентрирования. Для природных условий - это геологически длительные процессы утраты легких фракций, для техногенных – краткосрочное высокотемпературное фракционирование. Оба варианта едины в одном – исходная обогащенность ванадия и никеля сырой нефти диктует результирующую обогащенность ими остатка при гипергенезе или перегонке. Иными словами, нет никаких вновь приобретенных количеств этих элементов из среды гипергенного преобразования нефтей, как нет и их потерь.

Исходной обедненностью ванадия и никеля первичных скоплений легких и средних по плотности нефтей в Западной Сибири можно объяснить так же и формирование в этом регионе сравнительно «чистых» в экологическом отношении крупных скоплений тяжелой нефти. Ванадия в них обычно меньше - 60-70 г/т (Русское, Комсомольское и др. месторождения).

Подчеркнем только одно важное положение – содержание примесей тяжелых элементов в сырой нефти и её тяжелых остаточных продуктах четко коррелируется с глубиной только для элементов, имеющих прочные химические связи со смоло-асфальтовыми фракциями, то есть ванадия, кобальта, никеля, и остается совершенно независимым от глубин для элементов, не имеющих таких связей – мышьяка, ртути и других. Именно поэтому четко выраженная глубинная зональность для последних не фиксируется. К примеру, обогащенные ртутью или мышьяком нефти (газы) мы встречаем как на больших, так и малых глубинах продуктивности.

Целесообразно кратко остановиться на характеристике особенностей условий существования углеводородов и формирования их микрокомпонентного состава на больших (> 4,5 км) и сверхбольших (> 6,0 км) глубинах. Особой прикладной значимости этот вопрос для обсуждаемой нами проблемы не имеет, поскольку доля выявленных в них запасов УВ в целом по миру не велика – меньше 15% и не более 10% в суммарной добыче, причем в основном это

газ. Но в вопросах теории нефтегазовой геологии, в том числе и в оценке истоков поступления тяжелых элементов-примесей в УВ он, безусловно, интересен.

Теоретические представления о предельных глубинах возможного распространения промышленных залежей углеводородов уже давно перешагнули современные технические возможности бурения. Они во многом определяются температурным режимом недр, то есть термодинамическими условиями сохранения молекулярной структуры нефти. Для газа в реальных условиях осадочного чехла они почти не ограничены, особенно для CH_4 , температура распада его молекулы превышает 600°C , но возможны его преобразования в ходе конверсии. Однако для нефтей предельные глубины ограничены и зависят от температурного режима недр, который, в свою очередь, определяется тектонотипом НГБ и его литофациальным составом, то есть теплопроводностью пород.

Неручевым С.Г. были показаны современные представления о глубинах термодинамически возможного распространения нефти в зависимости от геоструктурного типа НГБ [Справочник по геохимии..., 1998]. Для холодных НГБ с интенсивным современным прогибанием и осадконакоплением или с мощной толщей высокотеплопроводных солей они могут превышать 7-8 км. Процессы генерации УВ на сверхбольших глубинах подчиняются тем же закономерностям, что и на умеренных: количество и состав ОВ, температура. Но есть и отличие – активный тектогенез в зонах глубокого прогибания, особенно в областях рифтогенеза, приводит к обширным нарушениям целостности сформированного осадочного чехла, делает его проницаемым, открывая чехол для глубинных, в том числе мантийных воздействий как непосредственно внедряющимся интрузиями, так и эманациями, несущими, обычно, богатую рудную нагрузку. Их влияние на микрокомпонентный состав флюидов и, в частности, на формирующиеся УВ может оказаться весьма значительным, хотя и опосредованным. Механизм такого опосредованного воздействия состоит в том, что эмануруемые активизированной мантией флюиды крайне агрессивны по составу. Это в основном надкритические парогазовые смеси, обогащенные H_2 и CO_2 с высокой экстрагирующей способностью. Сохраняя, в основном, мантийную компоненту элементов-примесей, они дополнительно обогащаются еще и за счет выщелачиваемых из коровых пород элементов, создавая специфичный геохимический фон в глубинных недрах, неизбежно влияющий на состав элементов-примесей УВ, формирующихся в такой среде.

Возможности такого воздействия хорошо подтверждают данные о составе газов, сохранившихся в породах магматической и постмагматической деятельности, приведенные нами в табл. 2. Конкретными данными по микрокомпонентному составу залежей УВ на сверхглубинах мы не располагаем, они слишком редки и практически не изучены, но, учитывая изложенное, можно ожидать обогащенность как нефти, так и газов наиболее миграционно подвижными, летучими тяжелыми элементами, соответствующими минерагенической специализации региона.

Таблица 2

Примеры состава газов магматических пород [Справочник по геохимическим..., 1990]

Порода	Состав газа, % (об.)						Количество газа, см ³ /кг
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ + высш.	CO ₂	N ₂	He	
Восточная Сибирь							
Восточно-Тувинский комплекс							
амфиболовые сиениты, I фаза	95,50	1,40	1,24	0,94	0	0,56	1,07
биотит-гастингситовые нефелиновые сиениты, II фаза	95,50	2,30	2,00	0	0	0,25	0,86
щелочные граниты, жильные, III фаза	92,20	5,80	1,20	0	0	0,80	0,99
Трапповая формация (верхнеталнахская)							
габбро-диориты	68,00	6,00	0	0	26,00	0,30	2,00
лейкогаббро	5,00	33,00	0	32,00	39,00	0	7,00
сульфидные руды	29,00	5,00	0	10,00	55,00	0,50	5,00
Мантийные ксенолиты							
гранат-шпинелевые перидотиты	74,00	1,00	сл.	11,00	14,00	-	0,57
гранатовые пироксениты	82,00	1,00	сл.	2,00	15,00	-	0,60
«средний» эклогит	76,00	1,00	сл.	21,00	21,00	-	0,99
Кимберлиты							
неизмененные	54,00	2,00	-	19,00	25,00	-	4,76
измененные	61,00	сл.	-	16,00	23,00	-	0,52
Анадыро-Корякская и Камчатская складчатые системы							
Гипербазиты и габброиды							
дуниты	42,75	56,19	0,92				
верлиты	64,75	32,47	1,80				
габброиды	85,45	14,18	-				

Продолжение табл. 2

Кольский п-ов							
Мончегорский плутон							
перидотит	81,00	5,00	сл.	0	14,00	-	0,74
оливиновый пироксенит	84,00	5,00	сл.	0	11,00	-	0,58

*с привлечением данных И.А. Петерсилье, В.А. Припачкина, Б.Г. Лутца, С.Г. Неручева, Л.В. Гафонова и др.

Таким образом, надо критически относиться к ныне широко распространенным представлениям об экологической безопасности составов глубинных залежей углеводородов и изучать состав элементов-примесей в них. Их обедненность смоло-асфальтовыми фракциями вместе с ванадием, никелем и кобальтом может быть легко компенсирована избыточными количествами еще более токсически опасных элементов: Cd, Hg, As, Se, Tn, Sb, Mo и многими другими. Основным источником этих элементов является мантия на участках ее активизации, формирующая специфический геохимический фон в перекрывающей ее части литосферы, включая осадочный чехол.

Литература

Насиров Р.Н., Джексенов М.К. Электронный парамагнитный резонанс нефтей месторождений Казахстана. – М., ВНИИОЭНГ, 1991. – 62 с.

Справочник по геохимии нефти и газа /под ред. Неручева С.Г. – СПб, «Недра», 1998. - 567 с.

Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых /Саловов А.П. и др. – М., Недра, 1990. - 335 с.

Рецензент: Подольский Юрий Васильевич, доктор геолого-минералогических наук.

Yakutseni S.P.

Regional Public organization Geological fund center (ROO GFC), Moscow-St. Petersburg, Russia
GFC@mail.ru

DEEP ZONING IN CONCENTRATION OF HEAVY ELEMENTS-ADMIXTURES IN HYDROCARBONS

Distinction in composition of heavy elements-admixtures containing in hydrocarbons in depending on the depth of hydrocarbon pools is shown. Hydrocarbon pools at depths of to 3 km are frequently enriched in such admixtures of heavy metals as V, Co, Ni and others, connected with resin-asphaltenes fractions. At great depths (>4.5 km), particularly in the zones of young troughs with activated mantle, they quite often contain such the most volatile and toxic elements as Cd, Hg, As, Tn, Se, Mo and others being the products of mantle emanation. Therefore consideration must be given to their impact on the environment.

Key words: *deep zoning, elements-admixtures in hydrocarbons, mantle emanation.*

References

Nasirov R.N., Džeksenov M.K. Èlektronnyj paramagnitnyj rezonans neftej mestoroždenij Kazahstana. – M., VNIIOËNG, 1991. – 62 s.

Spravočnik po geohimii nefiti i gaza /pod red. Neručeva S.G. – SPb, «Nedra», 1998. - 567 s.

Spravočnik po geohimičeskim poiskam poleznyh iskopaemyh /Salovov A.P. i dr. – M., Nedra, 1990. - 335 s.

© Якуцени С.П., 2010